

(54) FLUORORESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT HEAT STABILITY

(11) 55-16058 (A) (43) 4.2.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-89610 (22) 22.7.1978
 (71) DAIKIN KOGYO K.K. (72) TATSUSHIROU YOSHIMURA(1)
 (51) Int. Cl.³ C08L27/12, C08K3/08, C08K5/36, C08K5/37

PURPOSE: To prepare the title fluororesin composition having wide sintering range and giving a high quality molded product, by adding powder of metallic tin or zinc and an organic sulfur compound to a fusible fluororesin.

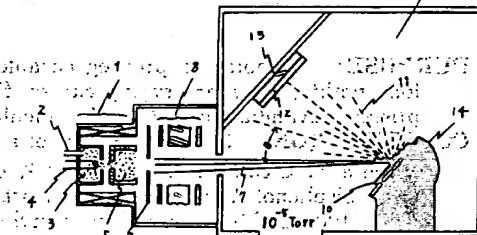
CONSTITUTION: A fluororesin composition composed of (A) a fusible fluororesin comprising a tetrafluoroethylene copolymer or chlorotrifluoroethylene copolymer, e.g. tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, and (B) heat stabilizers to prevent the decomposition of the resin during processing, consisting of (B1) powder of metallic tin or zinc and (B2) an organic sulfur compound such as benzimidazole-based mercaptan, its salt, benzothiazole-based mercaptan, or its salt, thiocarbamic acid or its salt, thiuram-based compound, organic tin mercaptide, etc.

(54) MANUFACTURING OF PLASTIC MOLDED ARTICLE FREE FROM BLEEDING OF ADDITIVE

(11) 55-16059 (A) (43) 4.2.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-89615 (22) 21.7.1978
 (71) KOUKOKU KAGAKU KOGYO K.K. (72) KOUICHI KANETANI(2)
 (51) Int. Cl.³ C08J7/10

PURPOSE: To prevent the bleeding of additives of a plastic molded article, by bombarding a target with ion beam emitted from an ion source of an inorganic gas under high vacuum, and depositing the ejected atoms to the surface of the molded article to form a dense film.

CONSTITUTION: Inorganic gas 3 such as argon gas, nitrogen gas, etc. is introduced through an inlet 2 into an ion gun 1, and ionized by the electric discharge between the filament 4 and a counter-electrode. Ions are selectively extracted from the plasma 5 by a negatively charged extraction electrode 6 to obtain an ion beam 7. The ion beam 7 is focused by focusing lenses 8 consisting of three electrostatic lenses. A target 10 made of carbon, silicon, etc. mounted in a vacuum chamber 9, is bombarded with the focused ion beam, and emits the atoms 11, which form a dense film on the surface of a plastic molded article 12.



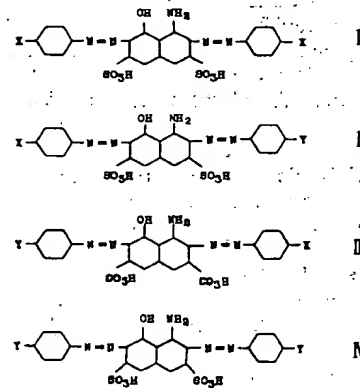
a: vacuum pump

(54) PREPARATION OF DISAZO DYE

(11) 55-16060 (A) (43) 4.2.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-89715 (22) 21.7.1978
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) SHINJI NISHIMURA(6)
 (51) Int. Cl.³ C09B33/10

PURPOSE: To prepare a black disazo dye having excellent dyeing characteristics, economically, by diazotizing a mixture obtained by the sulfonation of acetylaminophenylhydroxyethylsulfone, and coupling the diazo compound with aminonaphthol-disulfonic acid.

CONSTITUTION: A mixed dye composed of compounds of formulas I, II, III and IV (X is $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{OS}_3\text{H}$; Y is $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$) is prepared by (1) reacting dried 4-acetylaminophenyl- β -hydroxyethylsulfone (96-100% purity) with 2.4~3.8 moles of 90~102% conc. sulfuric acid at 80~130°C, (2) diazotizing the resulting mixture consisting of 30~70 wt% of 4-aminophenyl- β -sulfatethylsulfone and 70~30 wt% of 4-aminophenyl- β -acetoxyethylsulfone with a nitrite at relatively low temperature, and (3) coupling the diazonium salt with 1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—16058

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 27/12
C 08 K 3/08
5/36
5/37

識別記号
CAB
CAB
CAB

庁内整理番号
7019—4 J
7016—4 J
7016—4 J
7016—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 熱安定性にすぐれたフッ素樹脂組成物

⑯ 発明者 富永茂武

茨木市中穂積2丁目8の26

⑰ 特 願 昭53—89610

⑰ 出 願 人 ダイキン工業株式会社

⑱ 出 願 昭53(1978)7月22日

大阪市北区梅田1丁目12番39号

⑲ 発 明 者 吉村達四郎

新阪急ビル

高槻市安岡寺町1丁目28の3

⑲ 代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

明 細 書

1 発明の名称

熱安定性にすぐれたフッ素樹脂組成物

2 特許請求の範囲

- 1 テトラフルオロエチレン系またはクロロトリフルオロエチレン系共重合体からなる熱溶解性フッ素樹脂に、成形加工における加熱時の熱安定剤として(A)銅または亜鉛粉末および(B)有機硫黄系化合物を配合したことを特徴とする熱安定性にすぐれたフッ素樹脂組成物。
- 2 有機硫黄系化合物がベンゾイミダゾール系メルカプタンまたはその塩、ベンゾチアゾール系メルカプタンまたはその塩、チオカルバミン酸またはその塩、チウラム系化合物および有機銅メルカプチド化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする 特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 3 熱溶解性フッ素樹脂がテトラフルオロエチ

レン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は加工時の熱安定性にすぐれた熱溶解性フッ素樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、テトラフルオロエチレン(以下、TFEという)系またはクロロトリフルオロエチレン(以下、CTFEという)系共重合体からなる熱溶解性フッ素樹脂の加工に關し、その高温焼成時における熱安定性を向上させることにより、加工焼成条件の範囲をきわめて広くとることを可能にし、かつ加工性を技術上、経済上有利ならしめるとともに、いちじるしくすぐれた物性を有する加工品を提供しうる熱安定剤を配合した熱溶解性フッ素樹脂組成物に関する。

熱溶解性フッ素樹脂として市場に提供されるもののうちとくに高耐熱性のものには TFE 系共重合体樹脂および CTFE 系共重合体樹脂があり、

前者としてはたとえばTFE-ヘキサフルオロプロピレン(以下、HFPという)共重合体(以下、PEPという)、パーフルオロビニルエーテル-TFE共重合体(以下、PFAという)およびエチレン-TFE共重合体(以下、E-TFEという)系樹脂などがあげられ、後者としてはたとえばエチレン-OTFE共重合体(以下、E-OTFEという)系樹脂などがあげられる。これらの熱溶解性フッ素樹脂は、その溶融粘度が各最適温度条件下でたいへいのはあい 10^5 ポアズより低い範囲で溶融流動性を有するため、代表的かつ最も汎用のフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)(その溶融粘度は、加工温度である380℃付近においてさへ $10^{10} \sim 10^{11}$ ポアズであり、溶融流動性を示さない)に比較して、ピンホールやボイドのない皮膜をえやすく、ディスプレイの形で塗装、ライニングに使用できるばかりでなく、粉体塗料として塗装、ライニングにも使用することができ、えられる皮膜も耐薬品性、耐食性にすぐれている。

もある。

しかしながら、前記①の方法は、通常耐食ライニング皮膜として必要な600~1000μ程度の膜厚をうるために工程上、塗装、焼成の手間および時間などにおいて非常に不利になることを免れない。

また②の方法は、1回当りの塗装膜厚を100μ以上にすると低温(320~340℃)といえども焼成中に塗膜に発泡が生じる。このため、たとえば1000μの膜厚をえようとするばあい、①の方法と同様に10回以上塗装と焼成とをくり返す必要があり、塗装生産性がわるく、不経済である。また分子量の低い樹脂は耐ストレスクラック性、耐ソルベントクラック性が劣り、耐蝕材料としては好ましくない。しかもこのものは耐熱性も当然低下しており、加工温度および時間の許容範囲も狭くなり、樹脂が熱劣化をきたし、加工中にライニング皮膜が壊れたり、えられたライニング皮膜の耐久性が低下したりする。工業的規模で大物、たとえば1辺が1m以上もある

る。

しかしながら、それら熱溶解性樹脂の耐熱性は、それらの焼成温度付近の高温度においてPTFEよりも劣り、そのため加工上不利となることがしばしばである。すなわちそれらをその適正な焼成温度340~380℃にて30分以上の長時間加熱すると、一部熱劣化を起し、とくに膜厚大なるばあいは激しく発泡する。この現象は空気中の酸素の影響にて促進される。

このため、たとえばPEP系塗料にあつては、①1回当りの塗装膜厚を極力低く(50μ程度)おさえ、所望の膜厚にいたるまで何回も塗装、焼成をくり返す方法や②分子量の低いもの(380℃において溶融粘度 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ ポアズ程度)を塗料原料として用いるか、または分子量の高いもの(380℃において溶融粘度 $5 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$ ポアズ程度)を熱処理などの方法で低くしたものを塗料原料として用い、低温での溶融流動性をもたせて320~340℃にて焼成させる方法が考えられ、一部市販されているもの

基材または肉厚に分布のある基材などにライニングするばあい、焼成温度の分布や熱履歴の差が当然大きくなってくるが、このようなばあい前述のごとき塗料では均一な良質のライニング皮膜をうることは困難である。

またエチレン-プロピレン-TFE共重合体(以下、E-P-TFEという)、E-OTFEなどは粉体塗装後の焼成時に前記PEPほどの塗膜発泡現象はみられないものの、被塗物基材の大きさや形状のために長時間の焼成を必要とするばあい、これら樹脂の劣化を伴ない、その結果えられる皮膜が着色するとともに、種々の環境や薬品に対する耐久性がいちじるしく損なわれるようになる。

それらフッ素樹脂の焼成時における熱安定性を向上せしめる方法として、たとえば特開昭51-122155号公報や同51-122156号公報には水蒸気の存在下でそれぞれ高温熱処理された2種の溶融粘度の異なるPEPを混合する熱安定化法が示されているが、340~380℃の高温で2~

5時間の熱処理を必要とするとともに、水蒸気
の存在下での処理のために熱処理後さらに水分
の除去に数時間の乾燥を必要とし、経済的では
ない。

またE-TFEの熱安定化剤として、特公昭48-
37980号公報にN-A族金属(Sn、Pb)の硫酸
塩が、特公昭48-37981号公報にアルカリ金属、
バリウム、N-A族金属のリン酸塩が、特公昭48-
38215号公報にアルカリ金属、バリウムまた
はN-A族金属のリン酸塩と有機ホスファイト類
との組合せが、また特開昭49-87758号公報に
α-アルミナなどを用いることが示されている
が、それらはいずれも500℃で30分以内の焼成
時における樹脂の着色のみを防止しうるものに
すぎず、大寸法で熱容量の大きい被塗物基材の
塗装加工に適するものではない。

しかるに本発明者らは以上の欠点を排除すべ
く鋭意研究を重ねた結果、TFE系またはOTFE系
共重合体からなる熱溶解性フッ素樹脂に、成形
加工における加熱時の熱安定剤として(A)銅また

(3) TFEとエチレンとからなる共重合体で、そ
の単量体組成比が70/30～90/10である樹脂

(4) OTFEとエチレンとからなる共重合体で、そ
の単量体組成比が75/25～85/15である樹脂

これらの共重合体は前述のごとく各共重合体
を構成する単量体のほかに、変性剤として少量
の共重合可能な他の単量体を導入して変性した
共重合体樹脂であつてもよい。かかる変性剤と
して用いられる単量体としては、たとえばプロ
ピレン、イソブチレン、フッ化ビニル、フッ化
ビニリデン、トリフルオロエチレン、ヘキサフ
ルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン
などをあげることができる。本発明において用
いられるこれらのフッ素樹脂は粒径が30～250
メッシュ、とくに60～200メッシュの範囲のも
のを使用するのが好ましい。

本発明で用いられる熱安定剤の一構成成分で
ある銅または亜鉛粉末はそれぞれ単独で用いら
れるが、両者を混合して用いてもよい。それら
の金属粉末は、いずれも一般に市販されている

特開昭55-16058(3)

は亜鉛粉末および(B)有機硫黄系化合物を配合す
るときは、1回あたりの塗装膜厚が大きく、塗
装皮膜の形成条件としての温度および時間の許
容範囲が広く、しかもすぐれた耐薬品性、耐熱
性を有する塗膜をうることもできるフッ素樹脂
組成物を提供しうるという新たな事実を見出し、
本発明を完成するにいたつた。

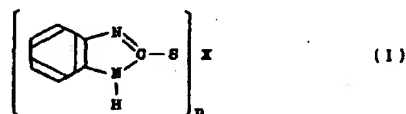
本発明において用いられる前記熱溶解性フッ
素樹脂とはTFEまたはOTFEを主体として含有す
るTFEまたはOTFE系共重合体樹脂、およびそれ
らの樹脂が微量の重合性単量体によつて変性さ
れた樹脂であつて、加熱時に溶融流動するもの
を意味し、これらには下記の共重合体が含まれ
る。

(1) TFEとHFPとの共重合体で、その単量体組
成比が95/5～75/25(重量部/重量部、以下
同様)である樹脂

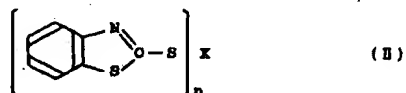
(2) TFEとパーフルオロビニルエーテルとから
なる共重合体で、その単量体組成比が98/2
～90/10である樹脂

ものが使用可能であるが、前記樹脂との混合分
散性のうえから250μ以下、好ましくは70μ程度
以下の粒度を有する銅または亜鉛粉末が適して
いる。

有機硫黄系化合物としては、式(1)：

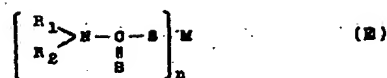


(式中、XはHまたはZn、Sn、Cdなどの金属
原子、nは1～4の整数である)を有するベン
ゾイミダゾール系メルカプタン化合物またはそ
の塩、式(II)：

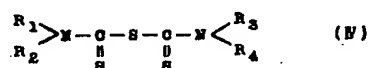


(式中、XはHまたはZn、Sn、Cdなどの金属
原子、nは1～4の整数である)を有するベン

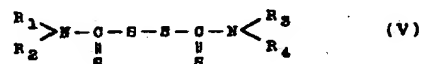
ソチアゾール系メルカプタン化合物またはその塩、式(III)：



(式中、 R_1 および R_2 は $C_2 \sim 16$ のアルキル基またはアリール基、 M は Sn 、 Ba 、 Ca 、 Na などの金属原子、 n は 1～4 の整数である) を有するチオカルバミン酸またはその塩、式(IV)：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は $C_2 \sim 16$ のアルキル基またはアリール基である) を有するチウラムモノサルファイドまたは式(V)：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は $C_2 \sim 16$ のアルキル基またはアリール基である) を有するチ

発明の対象とする前記熱溶解性フッ素樹脂に対してすぐれた熱安定性向上の効果を示すものであるが、さらにそれら各熱安定剤を適宜混合して用いるときは、熱溶解性フッ素樹脂の焼成時の熱安定性向上効果をより一層高めうるものである。

なお有機硫黄系化合物は、ポリオレフィン系重合体の酸化防止剤として使用されている化合物であるが、前記熱溶解性フッ素樹脂の焼成温度である約 300～400℃の温度範囲では急速に熱分解して気化してしまうために、一般には前述のごとき高温溶解性の樹脂に対しては熱安定剤としての効果はないものと考えられていた。事実、同様にポリオレフィン系重合体の酸化防止剤として広く用いられているフェノール系の酸化防止剤は本発明において用いられる熱溶解性フッ素樹脂に対しては、それ単独でも併用でもほとんど熱安定剤としての効果を示さず、樹脂によつては逆に熱安定性を阻害するものさえある。

特開昭55-16058(4)

ウラムジサルファイドのごときチウラム系化合物および式(VI)：



(式中、 R_1 および R_2 は同一または相異なる $C_2 \sim 16$ のアルキル基またはアリール基を被らし、 X はメルカプタン残基、すなわちメルカプタンから水素が除去されて硫と結合した基を被している)であらわされる有機硫黄系化合物は通常粒度が 70μ 以下のものを用いるのが好ましい。前記有機硫黄系化合物の具体例としてはジアルキル、アルキルアリール、ジアリール硫黄メルカプチドなどがあげられるが、好ましくはアルキル基の炭素数が 6 個以下のジ低級アルキル硫黄メルカプチド、とりわけジブチル硫黄メルカプチドが好適に使用される。

それら熱安定剤はいずれも単独で用いても本

本発明において熱安定剤として用いられる前記有機硫黄系化合物は、いずれも 350～380℃付近の温度において、約 80% (重量%)、以下同様の成分が分解気化してしまうにもかかわらず、驚くべき熱安定化作用を有し、それらを前記樹脂または亜鉛粉末とともに組合せて用いるときは、数時間にわたる焼成時間の間、前記熱溶解性フッ素樹脂を安定に保つことができる。

本発明において用いられる熱安定剤はいずれも熱溶解性フッ素樹脂に対して 0.05～10PBR (樹脂 100 重量部に対する重量部、以下同様)、好ましくは 0.1～5PBR、とくに好ましくは 0.5～3PBR の範囲で配合するのが好ましく、配合量が前記範囲より小なるときは安定性向上の効果の発揮に乏しく、また前記範囲より大なるときは熱安定剤自身の分解生成物残渣による熱膜の着色が生じたり、安定剤自身の色が残ったり、また塗膜の耐薬品性が減じたりし、いずれも好ましくない。また熱安定剤の粒径はとくに限定されないが、70μ 以下が適当である。

本発明の組成物は基本的に前記熱溶解性フッ素樹脂と前記熱安定剤の少なくとも1種とからなるものであるが、さらにカーボン粉末、酸化チタン、酸化コバルトなどの顔料、ガラス繊維、カーボン繊維などの粉末、マイカなどの補強剤、レベリング剤、帯電防止剤などの添加剤を適宜添加してもよい。

また本発明の組成物は固形状のまま成形加工に供したり、あるいは該組成物を有機媒体や水性媒体中に分散した液状またはスラリー状の形態で使用される。

熱溶解性フッ素樹脂と熱安定剤との混合は乾式、湿式のいずれの方法で行なってもよく、いかなる形態で混合するかは組成物の使用態様に依りて適宜選択される。組成物を粉体塗膜に使用するに好ましく、混合はいうまでもなく粉末の状態で行なうのが好ましい。また混合用機器としては、たとえばサンプルミル、V型ブレンダー、円錐型ブレンダー、リボンミキサーなどの通常の混合機および粉砕機がいずれも特別な制限を

しに使用しうる。なお熱安定剤である有機硫黄系化合物を配合するときは、混合時の温度はそれら熱安定剤化合物が影響を受けないように約200℃以下に制御することが必要である。また同様な理由から、混合後の組成物はその製造前に約200℃より高温の熱履歴を経ないように管理することが必要である。混合を湿式で行なうに好ましくは、前記粒径範囲の熱溶解性フッ素樹脂と熱安定剤とをトルエン、キシレン、パークロロエチレン、クロロホルム、トリクロロエチレン、アルコール類などの有機溶剤、水またはそれらの混合媒体中で混合せしめる。媒体として水を用いるに好ましくは、前記成分を均一に分散させるためにアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ナトリウムアルキルサルフェート、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル、パークロロフルオロオクタノイック酸のアンモニウム塩などの界面活性剤を添加するのが好ましい。また使用される混合用機器としては、ボールミル、振動式ボールミル、サンドミル、ロ

ールミルなどの攪拌または混練のための機器がいずれも特別な制限なしに使用される。

つぎに実施例および比較例をあげて本発明のフッ素樹脂組成物を説明する。

実施例1～8および比較例1

60～200メッシュの粒度のTFE-HFP共重合体樹脂(TFE/HFP=88/12)10kg、および第1表に示した各熱安定剤を共重合体の重量に対し1PBRの量で攪拌室容量50ℓで4枚羽根攪拌機を有する攪拌機(昭和エンジニアリング㈱製の「スピードニーダー」)に入れ、攪拌時間を30分間、1500rpmで回転させ、各粉体状フッ素樹脂組成物を調製した。

アルミニウム板上に10cm×5cmの長方形型枠を載置し、該型枠内に前記粉体状フッ素樹脂組成物がその加熱焼成後の真比重から換算して焼成後の皮膜厚が50μ、100μ、150μ、200μ、250μ、500μと50μ刻みとなるように順次計算量の前記組成物を充填した。型枠を静かにとり外したのち、このアルミニウム板上の樹脂組成

物を350±5℃の電気炉中に入れ、同温度で2時間焼成させた。こうして各組成物についてそれぞれ厚さの異なる7つの皮膜を調製した。

焼成後、えられた各皮膜の状態を第1表に示す。第1表における各皮膜の状態の判定は熱安定剤を配合しない比較例1でえられた膜厚100μの皮膜を基準にとり、該皮膜の発泡の状態を肉眼判定により×とし、それよりも皮膜の発泡状態がさらに悪化したものを××、やや改善されたものを△、皮膜に数点の発泡しか認められないものを○、まったく発泡が認められないものを◎として判定した。なお基準にとつた×印の皮膜はその中に直径1mm以下の微細な気泡が無数に存在していた。

なお前述の熱安定性試験は、皮膜厚の正確な調節のために、通常の粉体塗膜とは異なる方法によつて皮膜をえたと、前記焼成条件(約370℃で2時間)は前記樹脂を実際に粉体塗膜する際に採用される焼成条件とほぼ同一であり、かつその発泡状態も試験膜のばあいとよく対応

することを確認した。

第1表における各熱安定剤A、B、C、D、E、F、GおよびHはつぎのとおりである。なお使用した各成分の粒度は、鉛粉末として200メッシュ以下の70μ以下のものを、亜鉛粉末として1~2μのものを、有機硫黄系化合物はすべて70μ以下のものを用いた。

- A: 鉛粉末と2-メルカプトベンゾイミダゾールとの重量比で1:1の混合物
 B: 鉛粉末と2-メルカプトベンゾイミダゾール亜鉛塩との重量比で1:1の混合物
 C: 亜鉛粉末と2-メルカプトベンゾイミダゾール亜鉛塩との重量比で1:1の混合物
 D: 鉛粉末と2-メルカプトベンゾチアゾールとの重量比で1:1の混合物
 E: 鉛粉末と2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩との重量比で1:1の混合物
 F: ジブチルチオカルバミン酸亜鉛塩と鉛粉末との重量比で1:1の混合物
 G: テトラメチルチウラムジサルファイドと亜鉛粉末との重量比で1:1の混合物
 H: ジブチル鉛メルカプチド(東京フアイネケミカル製の商品名AP-52)と亜鉛粉末との重量比で1:1の混合物

表

1

表

熱安定剤の含有率 (%)	試験条件	試験方法	試験結果 (○: 良好, △: 劣化, X: 劣化)							
			300μ	250μ	200μ	150μ	100μ	50μ	比較例1	比較例2
熱安定剤の含有率 (%)	試験条件	試験方法	X	X	X	X	X	○	1	2
			X	X	X	X	X	○	3	4
			X	X	X	X	X	○	5	6
			X	X	X	X	X	○	7	8
			X	X	X	X	X	○	9	10
			X	X	X	X	X	○	11	12
			X	X	X	X	X	○	13	14
			X	X	X	X	X	○	15	16

実施例9~14 および比較例2~8

第2表に示されるごとき各E-TFE系またはE-OTFE系共重合体樹脂(60~200メッシュ)10kgに実施例1と同じ方法で第2表に示す熱安定剤を同表に示す量で混合した。えられた各混合組成物をそれぞれ流動浸漬槽に移し、粉末を流動させ、あらかじめ380℃に予熱した厚さ10mmの鉄板を前記浸漬槽に浸漬し、樹脂を付着させた。ついで第2表に示す各焼成条件で焼成させて厚さ300±50μの樹脂皮膜を有する各試験片を作成した。

それら各試験片について、高圧飽和水蒸気を含むオートクレーブに入れ第2表に示す条件下で耐水蒸気試験を行なつた。第2表にその結果を示すが、結果の評価は、皮膜にまったく異常がなかったものを○とし、外観上白化したもの(このばあい、40倍程度の顕微鏡で観察すると、微細な多数のひび割れまたはヘアクラックを生じている)を△とし、目視できる程度にクラックが発生したものをXとして示してゐる。

それら試験結果からあきらかなごとく各比較例で示される熱安定剤を含有しない樹脂皮膜は苛酷な焼成条件下で部分的に熱劣化して着色しており、そのため過熱水蒸気中での耐ストレスクラック性が不充分であるのに対し、熱安定剤を含有する本発明の組成物による樹脂皮膜は過熱水蒸気に対しても高い耐久性を有していることがわかる。

第1表における各熱安定剤A、B、CおよびDはつぎのとおりである。なお使用した各成分の粒度は前記実施例1~8および比較例1と同じである。

- A: メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩と鉛粉末との重量比で1:1の混合物
 B: テトラメチルチウラムジサルファイドと亜鉛粉末との重量比で1:2の混合物
 C: 2-メルカプトベンゾチアゾールと鉛粉末との重量比で1:2の混合物
 D: メチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛塩と鉛粉末との重量比で2:1の混合物

2年試験

実施例番号 および 比較例番号	熱 安 定 剤 種 類	添加量 (PHR)	フッ素樹脂組成物 組成条件 ($^{\circ}\text{C}$ X 時間)	熱 安 定 性			
				120 $^{\circ}\text{C}$ X 40 日	140 $^{\circ}\text{C}$ X 7 日	160 $^{\circ}\text{C}$ X 7 日	
比較例 2	A	0.5	290 X 4	X	X	X	X
比較例 3			320 X 2	X	X	X	X
実施例 9			320 X 4	O	O	O	O
比較例 10	B	1	"	O	O	O	O
比較例 11			"	O	O	O	O
比較例 12			"	O	O	O	O
比較例 13	C	2	"	O	O	O	O
比較例 14			"	O	O	O	O

第 3 表

実施例番号 および 比較例番号	熱 安 定 剤		発泡限界試験 膜 厚 (μ)
	種 類	添加量 (PHR)	
比較例 4	—	—	70~80
実施例 15	A	0.5	170~200
比較例 16		1	> 300

注：Aは2-メルカプトベンゾイミダゾールと銅粉末（70 μ 以下）との重量比で1：2の混合物である。

特 許 出 願 人 ダイキン工業株式会社
代 理 人 弁 理 士 朝 日 奈 奈 太

特開昭55-16058(7)

実施例 15 ~ 16 および比較例 4

キシレン 200 部（重量部、以下同様）とシクロヘキサス 350 部との混合有機溶媒、150 メフシム以下の粒度の TFE-HFP 共重合体樹脂（TFE/HFP=86/14）300 部および第 3 表に示す各熱安定剤の所定量をボールミルで 24 時間混練し、樹脂-安定剤/有機溶剤型の分散液をそれぞれ調製した。

えられた分散液をスプレー法でアルミニウム板に塗着し、種々の膜厚の塗着板を作成し、約 100 $^{\circ}\text{C}$ に保たれた赤外線乾燥炉中で乾燥後、熱風循環式の電気炉に移し、365 $^{\circ}\text{C}$ で 1.5 時間焼成を行ない、発泡の痕跡を残さずに良好な焼成膜のえられる膜厚を調べた。第 3 表に試験結果を示す。

第 3 表の試験結果からあきらかなど、本発明にかかる熱安定剤を含有する分散液は比較例 4 でえられる熱安定剤を含有しない分散液に比較してはるかに厚塗りすることが可能である。

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 54 年 10 月 15 日

適

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1 事件の表示

昭和 55 年特許願第 89410 号

2 発明の名称

熱安定性にすぐれたフッ素樹脂組成物

3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 大阪市北区梅田1丁目12の39 新阪急ビル
名 称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山 田 敏

4 代 理 人 〒540

住 所 大阪市東区京橋3丁目60番地 北川ビル
氏 名 (6522) 弁理士 朝 日 奈 奈 太
電話 (06) 943-8922 (代)

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙「補正された特許請求の範囲」のごとく補正する。
- (2) 明細書3頁4～5行の「およびエチレン-TFE共重合体(以下、E-TFEという)」を「エチレン-TFE共重合体(以下、E-TFEという)およびエチレン-プロピレン-TFE共重合体(以下、E-P-TFEという)」と補正する。
- (3) 同4頁14行の「 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ 」を「 $0.5 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ 」と補正する。
- (4) 同4頁16～17行の「 $5 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$ 」を「 $10 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$ 」と補正する。
- (5) 同6頁6～7行の「エチレン-プロピレン-TFE共重合体(以下、E-P-TFEという)」を「E-P-TFE」と補正する。

ポリエチレングリコールアルキルエーテル、」
と補正する。

- 06 同17頁6行の「60～200メッシュ」を「60メッシュベース」と補正する。
- 05 同18頁17行の「370」を「360」と補正する。
- 06 同19頁4～5行の「200メッシュベースの」を削除する。
- 07 同21頁3行の「60～200メッシュ」を「60メッシュベース」と補正する。
- 08 同22頁9行の「第1表」を「第2表」と補正する。
- 09 同24頁3行の「ヘキサス」を「ヘキサン」と補正する。
- 00 同24頁4行の「以下」を「ベース」と補正する。

7 添付書類の目録

- (1) 補正された特許請求の範囲

1 通

特開昭55-16058(8)

- (6) 同9頁の4行と5行のあいだに、
「(6) TFEとエチレンとプロピレンとからなる共重合体で、その量体組成比が40～60/25～50/2～20である樹脂」

を挿入する。

- (7) 同9頁14～15行の「50～250メッシュ、とくに60～200メッシュ」を「50メッシュベース、とくに60メッシュベース」と補正する。
- (8) 同11頁5行の「Mは」を「MはRまたは」と補正する。
- (9) 同11頁7行の「チオカルバミン酸」を「ジチオカルバミン酸」と補正する。
- 04 同11頁下から4行の「または」を「のごときチウラム系化合物、」と補正する。
- 05 同14頁15行の「好ましく、」を「好ましく、またそれらの総量が10PFRをこえない範囲で配合するのが好ましい。」と補正する。
- 06 同15頁2行の「の少なくとも1種」を削除する。
- 07 同16頁7行の「エーテル、」を「エーテル、

補正された特許請求の範囲

- 「1. テトラフルオロエチレン系またはクロロトリフルオロエチレン系共重合体からなる熱溶解性フッ素樹脂に、成形加工における加熱時の熱安定剤として(A)銅または亜鉛粉末および(B)有機硫黄系化合物を配合したことを特徴とする熱安定性にすぐれたフッ素樹脂組成物。
2. 有機硫黄系化合物がベンゾイミダゾール系メルカプタンまたはその塩、ベンゾチアゾール系メルカプタンまたはその塩、ジチオカルバミン酸またはその塩、チウラム系化合物および有機硫黄メルカプタド化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 熱溶解性フッ素樹脂がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または2項記載の組成物。」

以上